

# 基于硅纳米孔柱阵列的 Zn 掺杂 CdS 纳米晶 光学特性研究

张晓丽<sup>1</sup> 刁润丽<sup>1</sup> 李 勇<sup>2</sup>

(1.河南质量工程职业学院,平顶山 467000;2.平顶山学院,平顶山 467000)

**摘 要** 利用化学水浴法在硅纳米孔柱阵列(Si-NPA)上沉积了硫化镉(CdS)纳米晶,制得硫化镉/硅纳米孔柱阵列(CdS/Si-NPA)纳米异质结,并对非掺杂和锌(Zn)掺杂 CdS/Si-NPA 进行表征。研究结果表明:CdS/Si-NPA 的结构保持了 Si-NPA 的规则阵列结构,通过加入一定量的氯化锌,实现了 Zn 对 CdS 的掺杂,Zn 掺杂后的 CdS 晶粒大小由约 18.1nm 减小为约 17.6nm,Zn 的掺入导致了 CdS/Si-NPA 的光学带隙由约 2.45eV 增大到约 2.49eV,Zn 的掺杂能有效调控 CdS 带隙。

**关键词** 硅纳米孔柱阵列,化学水浴法,Zn 掺杂,光致发光谱

## Optical property of zinc doped CdS nanocrystal based on silicon nanoporous pillar array

Zhang Xiaoli<sup>1</sup> Diao Runli<sup>1</sup> Li Yong<sup>2</sup>

(1.Henan Quality Polytechnic,Pingdingshan 467000;

2.Pingdingshan University,Pingdingshan 467000)

**Abstract** Cadmium sulfide (CdS) nanocrystals were deposited on silicon nanoporous pillar array (Si-NPA) by chemical bath method,the CdS/silicon nanoporous pillar array (CdS/Si-NPA) nano heterojunction was prepared,and the undoped and Zn doped CdS/Si-NPA were characterized.The results showed that the structure of CdS/Si-NPA maintained the regular array structure of Si-NPA,Zn doping into CdS was realized by adding a certain amount of zinc chloride.Furthermore,the results showed also that the crystal size of CdS after Zn doping decreased from about 18.1nm to 17.6nm,the incorporation of Zn led to the increase of optical band gap of CdS/Si-NPA from about 2.45eV to about 2.49eV,and the doping of Zn could effectively regulate the band gap of CdS.

**Key words** silicon nanoporous pillar array (Si-NPA),chemical bath deposition,Zn doping,photoluminescence

纳米材料具有比块体材料优越的化学和物理性能,近年来得到了迅猛发展,从最初的简单合成和表征,到有意识的设计和合成纳米复合材料<sup>[1-4]</sup>。大量的纳米结构,如纳米线、纳米带、纳米管和量子点等已经被获得,在性能的研究和新器件的研发等方面占有重要的地位<sup>[5-7]</sup>。

Ⅱ—Ⅵ族化合物多为直接带隙材料,能带在紫外到红外之间,覆盖了整个太阳光谱区域,因而在电子和光电子器件应用领域引起了人们极大的兴趣,在发光器件和太阳能电池领域有广泛的应用前景。硅(Si)具有储量丰富、稳定、无毒害、高的载流子迁移率以及成熟的工艺等特点,因此 Si 仍然是现代电子工业的基础。但是,单晶硅具有间接的窄带

隙,限制了其在光学器件方面的应用。硅纳米孔柱阵列(Si-NPA)是通过水热腐蚀(111)取向、重掺杂的 p 型单晶硅得到的具有规则形貌的微米/纳米尺度的体系;Si-NPA 表面由均匀排列、相互分离的规则的多孔硅柱组成;在 240~2400nm 范围, Si-NPA 的积分反射率低于 4%,在 240~1100nm 积分反射率更是低于 2%。说明 Si-NPA 具有好的减反效果,在太阳能电池方面有潜在的应用前景<sup>[8-10]</sup>。硫化镉(CdS)是一种重要的Ⅱ—Ⅵ族半导体化合物,具有约 2.40eV 的直接带隙,常被用作太阳能电池的窗口层材料。制备 CdS 的方法通常有化学水浴法、气相沉积法和磁控溅射法等。其中,化学水浴法是一种低温、廉价,可以大面积沉积的方法<sup>[11-12]</sup>。

**基金项目:**河南省高等学校重点科研项目(15A140012)

**作者简介:**张晓丽(1973-),女,副教授,主要从事功能材料和纳米材料的研究。

本研究利用化学水浴法在 Si-NPA 上沉积 CdS 纳米晶薄膜,制备了硫化镉/硅纳米孔柱阵列(CdS/Si-NPA)纳米异质结。通过加入一定量的氯化锌,实现了锌(Zn)对 CdS 的掺杂。研究了非掺杂和 Zn 掺杂 CdS/Si-NPA 的结构、形貌特性和光学特性。

## 1 实验部分

### 1.1 样品制备

#### 1.1.1 Si-NPA 制备

Si-NPA 是通过水热腐蚀(111)取向的 p 型单晶硅片所制得的。氢氟酸(HF)和硝酸铁[Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]按一定的配合比混合之后移到水热釜中,水热釜的温度保持在 140℃。40min 之后取出 Si 片,可以看到生成一层黑色的物质。Si-NPA 的制备方法和形貌特性,本课题组在前期的研究中已经进行了详细的报道<sup>[8-9]</sup>。

#### 1.1.2 CdS/Si-NPA 制备

将 0.003mol 的氯化镉、15mL 的氨水融入 65mL 的去离子水中,放入水浴中加热至 80℃,然后搅拌 30min 使其混合均匀;接着依次加入 5mL 氯化铵(0.1mol/L)和 5mL 硫脲(0.2mol/L)溶液,搅拌 5min;将 Si-NPA 竖直放入反应溶液中,使溶液始终保持在 80℃,反应 40min。取出 Si-NPA,用去离子水冲洗 2 次,再用乙醇冲洗 2 次以去除有机物,然后在空气中干燥。为了进行 Zn 的掺杂,在制备溶液的时候加入了 0.0003mol 的氯化锌,其他的步骤同上。然后在 500℃、氮气气氛下退火 1h,使其从立方相或立方和六方的混合相转变为纯的六方相,即制得非掺杂和 Zn 掺杂的 CdS/Si-NPA。

### 1.2 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM,JSM-6700F 型,日本电子仪器公司)对非掺杂和 Zn 掺杂的 CdS/Si-NPA 的形貌特性进行表征。采用 X 射线衍射仪(XRD,X'Pert Pro 型,日本 Panalytical 公司)对样品的物相进行表征,采用 Cu K $\alpha$  射线,对应波长为 0.15406nm。采用紫外-可见分光光谱仪(UV-Vis,UV-3150 型,日本 Shimadzu 公司)对样品进行测试。采用荧光光谱仪(PL,FL3-22 型,法国 HORIBA Join Yvon 公司)对样品进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

非掺杂和 Zn 掺杂 CdS 纳米晶的 XRD 谱图见图 1。从图可以看出,非掺杂样品有两组衍射峰,位

于 26.58°、44.06°和 52.10°的峰分别属于六方相 CdS(PDF:01-080-0019)的(002)、(110)和(112)衍射峰,位于 31.72°、34.71°和 38.37°的峰分别属于六方相 Cd 金属(PDF:03-065-3363)的(002)、(100)和(101)衍射峰;Zn 掺杂之后的 CdS/Si-NPA 的谱线中除了可以观测到六方相 CdS 和 Cd 的衍射峰之外,还可以观测到立方相 ZnS 的衍射峰,位于 29.31°的峰属于 ZnS 的(111)衍射峰;非掺杂和 Zn 掺杂 CdS 都具有沿(002)方向的择优生长趋势<sup>[13]</sup>。

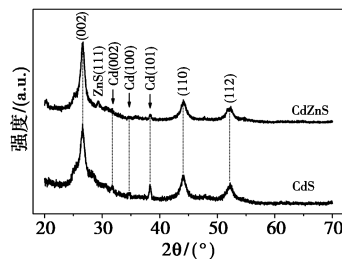


图1 非掺杂和 Zn 掺杂 CdS 纳米晶的 XRD 谱图

根据(002)衍射峰的峰位和半高宽,利用 Scherrer 公式<sup>[14-15]</sup>,可以计算出 Zn 掺杂前后 CdS 的晶粒大小分别约 18.1nm 和约 17.6nm。通过对 XRD 数据的分析,利用式(1)和式(2)可以计算晶格常数  $a$  和  $c$ <sup>[16-17]</sup>。

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[ \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \left[ \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (2)$$

式中, $\lambda$  为 Cu K $\alpha$  的波长( $\lambda=1.5406\text{\AA}$ ); $\theta$  为衍射峰的 Bragg 衍射角度,°。

非掺杂和 Zn 掺杂 CdS 的晶格常数  $a$  分别为 4.12 $\text{\AA}$  和 4.16 $\text{\AA}$ , $c$  分别为 6.86 $\text{\AA}$  和 6.91 $\text{\AA}$ 。可以看出,Zn 掺杂之后  $a$  和  $c$  的值有所增加,应该是 Zn<sup>2+</sup> 的引入导致的。

### 2.2 SEM 和 EDS 分析

Si-NPA 是一种拥有独特结构的多功能 Si 基衬底,具有典型的微米和纳米两个尺度上三个层次的复合结构体系,在微米尺度上由大量均匀的、彼此很好分离的、微米尺寸的 Si 柱组成,并且所有 Si 柱都垂直于表面和在表面均匀分布呈规则的阵列;在纳米尺度上,规则分布且垂直于表面的 Si 呈现多孔结构,平均孔径 40nm;孔壁由粒径约 4nm 的 Si 晶粒和 SiO<sub>x</sub> 组成<sup>[9,18]</sup>。化学水浴法制备 CdS 之后,可以看到 Si-NPA 表面附着了一层均匀的黄褐色物质。

非掺杂(a)和 Zn 掺杂(b)CdS/Si-NPA 的 SEM

和 EDS(插图)谱图见图 2。从图可以看出, CdS/Si-NPA 仍然保持了 Si-NPA 的规则形貌, 分立的纳米柱垂直于样品的表面, 在柱子的顶端和柱与柱之间的区域覆盖了一层均匀的、连续的 CdS 薄膜; 然而, 也发现了一些较大的颗粒状物质附着于表面, 尺寸约 190nm, 根据 XRD 数据计算非掺杂和 Zn 掺杂的 CdS 纳米晶尺寸分别约 18.1nm 和约 17.6nm。因此, 较大的颗粒状物质为 CdS 纳米晶的团聚体。

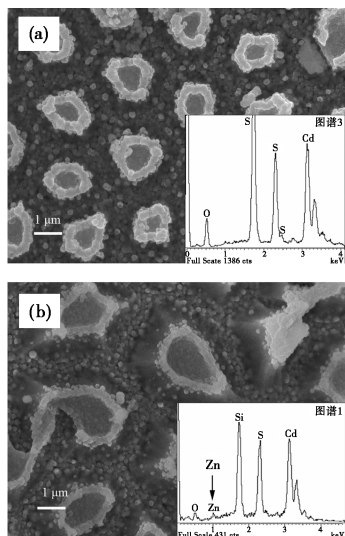


图 2 非掺杂(a)和 Zn 掺杂(b)CdS 纳米晶的 SEM 图和 EDS(插图)谱图

图 2 中的插图是非掺杂(a)和 Zn 掺杂(b)CdS/Si-NPA 的 EDS 谱图。在图 2(b)插图中可以看到 Zn 的能谱峰, 然而含量很低。为了确认  $\text{Zn}^{2+}$  是否掺杂入 CdS 纳米晶, 光学特性的测量是必要的。

从图 2 的 EDS 谱图中, 可以计算得到 S 和 Cd 的比值分别为 1:1.2 和 1:1.1。因此, 本研究利用化学水浴法制得的 CdS 纳米晶都是富 Cd 类型的。

### 2.3 光学带隙分析

载流子的跃迁分为两种类型: (1) 直接跃迁, 不需要声子的参与; (2) 间接跃迁, 至少有一个声子参与, 以保障动量守恒。带隙是半导体的一个重要特性, 带隙的大小直接影响半导体材料的物理和化学特性。半导体的光学带隙可以通过对吸收谱、反射谱或者透射谱的计算得到。

非掺杂和 Zn 掺杂 CdS/Si-NPA 的反射光谱图见图 3。从图可以看出, 掺杂 Zn 后 CdS/Si-NPA 的漫反射有所增加, 另外可以看到 450~570nm 之间反射值逐渐增大, 说明 CdS 纳米晶的尺寸分布较大。

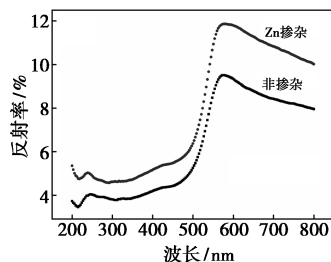


图 3 非掺杂和 Zn 掺杂 CdS 纳米晶的反射光谱图

采用 Kubelka-Munk 方法<sup>[19-21]</sup>, 通过 CdS/Si-NPA 的积分反射谱可以得到 CdS 纳米晶的光学带隙, 见式(3)、式(4)。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3)$$

$$F(R)(h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (4)$$

式中,  $F(R)$  与消光系数成比例;  $R$  为积分反射系数;  $h\nu$  为光子的能量, eV;  $E_g$  为半导体的光学带隙, eV。

采用式(3)和式(4)计算, 非掺杂和 Zn 掺杂 CdS 的光学带隙分别约 2.45eV 和约 2.49eV, 说明 Zn 掺杂之后光学带隙有所增加。ZnS 的带隙约 3.6eV, 通常利用  $\text{Zn}^{2+}$  加入的量, 可以将 CdZnS 的带隙在 2.4~3.6eV 之间调控。

### 2.4 光致发光谱分析

光致发光谱是一种有效的研究半导体材料内部缺陷的方法, 具有快速、无损伤的优点。化学水浴法制得的纳米颗粒, 往往包含较多的表面态和化学计量缺陷态<sup>[22-23]</sup>。虽然表面态可以通过后期的热退火有效减少, 但是残存的表面态对基于纳米颗粒的器件的性能影响是不可忽视的。因此, 对纳米半导体材料的光致发光谱研究是必要的。

在 320nm 激发光照射条件下, 非掺杂和 Zn 掺杂 CdS/Si-NPA 的室温光致发光谱图见图 4。从图可以看出, 两个主要的发光峰, 即蓝光和绿光发射峰, 对非掺杂的 CdS 光致发光谱, 根据 Gauss 解谱, 蓝光发射峰的峰位约 440nm (约 2.82eV), 绿光发射峰位约 513nm (约 2.42eV); Zn 掺杂的 CdS 蓝光和绿光发射峰中心分别约 437nm (约 2.83eV) 和约 495nm (约 2.51eV)。根据本课题组前期的研究<sup>[18]</sup>, Si-NPA 的蓝光发射峰位约 440nm; 因此, 非掺杂和 Zn 掺杂 CdS/Si-NPA 的蓝光发射来自于 Si-NPA, 绿光发射来自于 CdS 纳米晶的带隙发射。掺杂 Zn 后绿光发射峰的峰位发生蓝移, 说明 Zn 对 CdS 的掺杂可以有效地调控 CdS 纳米晶的带隙。

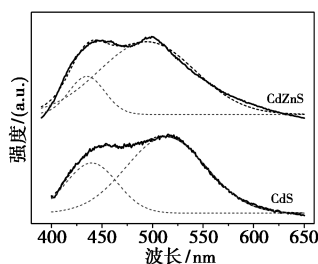


图 4 非掺杂和 Zn 掺杂 CdS 纳米晶的光致发光谱图

### 3 结论

利用化学水浴法在 Si-NPA 上沉积了 CdS 纳米晶,构建了 CdS/Si-NPA 异质结;通过加入一定量的氯化锌,实现了 Zn 对 CdS 的掺杂。XRD 和能谱图验证了 Zn 的掺入;光学特性验证了 Zn 的掺入导致了 CdS/Si-NPA 的光学带隙的增大,以及光致发光中绿光发射峰蓝移。

### 参考文献

- [1] Jie Jiansheng, Zhang Wanjun, Bello Igor, et al. One-dimensional II—VI nanostructures: Synthesis, properties and optoelectronic applications[J]. *Nano Today*, 2010, 5(4): 313-336.
- [2] Loferski J J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion[J]. *J Appl Phys*, 1956, 27(7): 777-784.
- [3] Taniguchi S, Hino T, Itoh S, et al. 100h II—VI blue-green laser diode[J]. *Electron Lett*, 1996, 32(6): 552-557.
- [4] Morkoç H, Strite S, Gao G B, et al. Large-band-gap SiC, III—V nitride, and II—VI ZnSe-based semiconductor device technologies[J]. *J Appl Phys*, 1994, 76(3): 1363-1398.
- [5] Liu Y, Zapfen J A, Shan Y Y, et al. Wavelength-Controlled Lasing in  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Single-Crystal Nanoribbons [J]. *Adv Mater*, 2005, 17(11): 1372-1377.
- [6] Duan X, Huang Y, Agarwal R, et al. Single-nanowire electrically driven lasers[J]. *Nature*, 2003, 421(6920): 241-245.
- [7] Zhang Q, Zhou S, Li Q, et al. Toward highly efficient CdS/CdSe quantum dot-sensitized solar cells incorporating a fullerene hybrid-nanostructure counter electrode on transparent conductive substrates[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(39): 30617-30623.
- [8] Xu Haijun, Li Xinjian. Silicon nanoporous pillar array: a silicohierarchical structure with high light absorption and triple-band photoluminescence[J]. *Opt Express*, 2008, 16(5): 2933-2941.
- [9] Li Yong, Wang Xiaobo, Fan Zhiqiang, et al. Temperature-dependent photoluminescence of silicon nanoporous pillar array[J]. *Chin Phys Lett*, 2014, 31(4): 170-173.
- [10] Li Yong, Wang Xiaobo, Tian Yongtao, et al. Effect of interface

incorporation of cadmium nanocrystallites on the photovoltaic performance of solar cells based on CdS/Si multi-interface nanoheterojunction[J]. *Physica E*, 2014, 64: 45-50.

- [11] Moualkia H, Hariech S, Aida M S. Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518(4): 1259-1262.
- [12] Zhao X H, Wei A X, Zhao Y, et al. Structural and optical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition at different ammonia concentration and S/Cd molar ratios[J]. *J Mater Sci (Mater. Electron)*, 2013, 24(2): 457-462.
- [13] Qian G X, Huo K F, Fu J J, et al. In situ growth of aligned CdS nanowire arrays on Cd foil and their optical and electron field emission properties [J]. *J Appl. Phys*, 2008, 104(1): 014312-014317.
- [14] Kumar S, Sharma P, Sharma V. CdS nanofilms: synthesis and the role of annealing on structural and optical properties[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(4): 043519-043525.
- [15] Kumar S, Sharma P, Sharma V. Structural transition in II—VI nanofilms: Effect of molar ratio on structural, morphological, and optical properties[J]. *J Appl Phys*, 2012, 111(11): 113510-113518.
- [16] Abdolazadeh Ziabari A, Ghodsi F E. Growth, characterization and studying of sol-gel derived CdS nanocrystalline thin films incorporated in polyethyleneglycol: Effects of post-heat treatment[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 105: 249-262.
- [17] Li Y, Yuan S Q, Li X J. White light emission from CdS/Si nanoheterostructure array[J]. *Mater Lett*, 2014, 136: 67-70.
- [18] Wang X B, Li Y, Yan L L, et al. Temperature-dependent Photoluminescence from GaN/Si nanoporous pillar array[J]. *Chin Phys Lett*, 2015, 32(5): 142-145.
- [19] López R, Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial  $\text{TiO}_2$ : a comparative study[J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2012, 61(1): 1-7.
- [20] Kim D, Okahara S, Shimura K, et al. Layer-by-layer assembly of colloidal CdS and ZnS-CdS quantum dots and improvement of their photoluminescence properties[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(17): 7015-7018.
- [21] Song Y L, Bian H Y, Li Y, et al. Synthesis, structures and optical properties of CdS/Cd/Si multi-interface nanoheterojunction[J]. *J. Alloys Comp*, 2015, 637(10): 133-136.
- [22] Singh V, Chauhan P. Structural and optical characterization of CdS nanoparticles prepared by chemical precipitation method [J]. *J Phys Chem Solids*, 2009, 70(7): 1074-1079.
- [23] Utama M I B, Zhang J, Chen R, et al. Synthesis and optical properties of II—VI 1D nanostructures[J]. *Nanoscale*, 2012, 4(5): 1422-1435.

收稿日期: 2016-10-31

修稿日期: 2017-11-30